

УДК 543.422.7:546.23 + 546.24

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ РЕДОКС ФОТОМЕТРИИ

Г.М.Сергеев, Е.В.Шляпунова

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
химический факультет
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Поступила в редакцию 10 апреля 2006 г.

Разработан экстракционно-фотометрический редокс способ избирательного определения селена (IV) и теллура (IV) с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л, основанный на различной окисляемости аналитов в кислой или щелочной средах ионным ассоциатом сурьмы (V). Высказано предположение о каталитическом характере окислительно – восстановительных реакций в двухфазных системах. Сопоставление величин пределов обнаружения Se (IV) и Te (IV) различными физическими и физико-химическими методами свидетельствует о конкурентоспособности рекомендуемого способа. Последний отличается унифицированным реагентом, доступностью аппаратуры и приемлемой точностью.

Сергеев Геннадий Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского.

Область научных интересов: вещественный анализ продукции современных технологий и объектов окружающей среды; ионная хроматография, проточно-инжекционный анализ, экстракционная редокс фотометрия.

Автор около 140 публикаций

Шляпунова Елена Валерьевна – студентка V курса химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: экстракционная редокс фотометрия и ионная хроматография биогенных и токсичных элементов.

Вещественный анализ объектов окружающей среды и технологических сред, содержащих низкие концентрации разновалентных форм селена и теллура, является важной проблемой аналитической химии. Обзор литературных данных за последние 10 лет по методам определения Se (IV) и Te(IV) свидетельствует о том, что пределами обнаружения на уровне (10^{-6} – 10^{-4}) мкг/мл характеризуются гибридные способы анализа. Последние, как правило, сочетают селективное концентрирование и современные методы инструментального детектирования. Прямое определение без удаления матрицы даже с помощью высокочувствительных физических методов часто оказывается неэффективным.

Для решения указанной задачи способами вещественного химического анализа перспективно использование каталитических редокс реакций [1]. В качестве селективного окислителя на нанограммовых масс сульфидной или сульфитной серы применяли толуольный раствор ионного ассоциата, образованного гексахлоридным комплексом сурьмы (V) [2]. Контроль за протеканием двухфазных редокс реакций осуществляли фотометрически.

Настоящая работа посвящена повышению чувствительности определения селена (IV) и теллура (IV) методом экстракционной редокс фотометрии с использованием межфазного катализа.

Экспериментальная часть

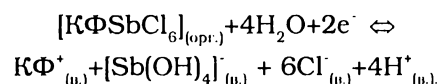
В качестве внутрилабораторных стандартов применяли элементарные селен и теллур квалификации ос.ч. Растворы, содержащие Se(IV) и Te(IV), готовили по известным методикам. С целью уменьшения неисключенной систематической погрешности, обусловленной адсорбцией аналитов на стенках посуды, последнюю обрабатывали растворами соответствующих концентраций. Использовали HCl, HNO₃, CH₃COOH, NH₄OH марки ос.ч. и бидистиллированную воду.

Методика получения толуольного раствора ионного ассоциата, образованного гексахлоридным комплексом сурьмы (V) и кристаллическим фиолетовым, не отличалась от изложенной в работе [3]. Опыты по взаимодействию [KFSbCl₆] с определяемыми восстановителями проводили в стеклянных пробирках с притертыми пробками. Перемешивание равных объемов (5 мл) толуольного раствора ионного ассоциата, ацетатно-аммиачного буферного раствора с заданным значением pH (6, 8, 10) и раствора определяемого вещества осуществляли на вибросмесителе (180 –

200 колебаний/мин) в течение 20 мин. После расслоения фаз измеряли оптическую плотность органического слоя на спектрофотометре СФ-46 в кювете с толщиной слоя 1 см при λ 615 нм.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз толуольный раствор ионного ассоциата – водный раствор аналита происходит восстановление хлоридного комплекса сурьмы (V) до гидроксокомплекса сурьмы (III):



При этом оптическая плотность фотометрируемого органического слоя уменьшается пропорционально увеличению концентрации селена (IV) или теллура (IV). Для выше приведенной реакции величины условных редокс потенциалов в зависимости от pH среды (6–10) изменяются в пределах 0,9–1,0 В. Окислительно-восстановительные процессы кислотно-основных форм селена (VI, IV) и теллура (VI, IV) приведены в табл. 1.

Таблица 1
Редокс реакции кислотно - основных форм селена (VI, IV) и теллура (VI, IV)

Редокс пара	Редокс реакции	Область pH доминирования реакции*	Величина E ⁰ , В [5]
Se(VI)/Se(IV)	$HSeO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	0-2	1,09
	$SeO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HSeO_3^- + H_2O$	4-6	1,07
	$SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H_2O$	6-7	0,9
	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + 2OH^-$	8-14	0,03
Te(VI)/Te(IV)	$H_2TeO_4 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HTeO_3^- + H_2O$	0-6	0,64
	$HTeO_4^- + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + H_2O$	6-7	0,59
	$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + 2OH^-$	12-14	0,40

* - рассчитана с учетом рК соответствующих кислот [4]

Измеряемым свойством системы являлась разность оптических плотностей "холостого" опыта (A₀) и исследуемых (A_{исс.}) растворов ионного ассоциата. Рассчитывали долю ионного ассоциата (a_{асс.}), вступившего в редокс реакцию:

$$a_{исс.} = \frac{\Delta A}{A_0}.$$

где ΔA = A₀ - A_{исс.}. Учитывая широкий диапазон определяемых содержаний и возможности наглядной иллюстрации, параметры градуировочных уравнений представлены в билогарифмических координатах (табл. 2).

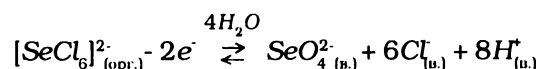
Установлено, что эффективность процесса окисления селена (IV) не связана с существованием в растворе молекулярной или диссоцииро-

ванных форм селенистой кислоты. Изменяющиеся величины условных редокс потенциалов (E_{рп}), рассчитанные нами для системы Se (VI)/Se (IV) при различных значениях pH водных растворов аналита, не оказывают влияния на предел обнаружения. Эту особенность поведения селена (IV) можно объяснить с позиций межфазного катализа [6], предполагая, что в редокс реакцию с ионным ассоциатом вступают не кислотно-основные формы селена (IV), а другие по природе селеносодержащие частицы, образующиеся в водном растворе.

Некоторое количество свободного красителя KΦ⁺ и Cl⁻ - ионов находятся на границе раздела фаз за счет взаимной растворимости последних, недостаточной устойчивости ионного ассоциата

и частичного восстановления сурьмы (V) до сурьмы (III). При этом концентрация хлорида, по-видимому, достаточна для связывания микроконцентраций Se (IV) в хлоридный комплекс $[\text{SeCl}_6]^{2-}$. Катион кристаллического фиолетового KF^+ по аналогии с катионами четвертичных аммониевых оснований [6] выполняет роль межфазного катализатора, перенося субстрат в органическую

фазу ($2\text{KF}_{(в.)}^+ + [\text{SeCl}_6]_{(н.)}^{2-} \rightleftharpoons [(\text{KF})_2\text{SeCl}_6]_{(орг.)}$), где протекает реакция:



Общая концентрация кристаллического фиолетового в двухфазной системе остается неизменной.

Таблица 2

Параметры уравнений градуировочных зависимостей $\lg \alpha_{\text{acc}} = (a \pm \Delta a) \cdot \text{pC} + (b \pm \Delta b)$ для определения (мкг/мл) селена (IV) и теллура (IV)

Аналит	Величина pH (E_{pH} , В)	Параметры уравнений		$C_{\text{мин}}$, мкг/мл
		- ($a \pm \Delta a$)	- ($b \pm \Delta b$)	
$\text{Se}^{(IV)}$	6 (0,88)	$(9,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	8 (-0,28)	$(1,69 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	10 (-0,40)	$(1,70 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Te}^{(IV)}$	8 (~ 0)	$(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$(1,50 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
	10 (-0,10)	$(2,20 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Несмотря на образование достаточно устойчивого хлоридного комплекса теллура (IV), такая редокс реакция для него в кислых и нейтральных средах не характерна. Это обусловлено тем, что общая константа протонирования аниона TeO_4^{2-} на 18 порядков больше по сравнению с селенат-ионом [4]. Лишь в щелочных растворах, где доминируют теллуат-ионы, возможна реакция окисления $[\text{TeCl}_6]^{2-}$. Предел обнаружения Te (IV) при pH 10 становится практически таким же, как и в случае Se (IV). Косвенным подтверждением вышеуказанных взаимодействий является величина $C_{\text{мин}} = (5 - 7) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, характерная для каталитических процессов.

Результаты определения селена (IV) и теллура (IV) методом "введено - найдено" в модельных растворах при оптимальной кислотности среды приведены в табл.3.

Исследована избирательность экстракционно-фотометрического редокс определения Se (IV) и Te (IV) в водных растворах, содержащих анало-

гичные формы некоторых сопутствующих элементов (табл.4.)

Таблица 3

Результаты определения селена (IV) и теллура (IV) в модельных растворах (n=7; P=0,95)

Аналит	pH оптим.	Концентрация, мкг/мл		S_r
		введено	найдено	
$\text{Se}^{(IV)}$	6	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,20
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,11
		$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,10
		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	0,10
$\text{Te}^{(IV)}$	10	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,24
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,10
		$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,11
		$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,10

Допустимое массовое отношение других анионов составляет: SO_4^{2-} , NO_3^- (1:10⁴); F^- (1:10³); Br^- (1:10²); Cl^- (1:50); PO_4^{3-} , CO_3^{2-} (1:10); I^- , NO_2^- (1:1).

Таблица 4

Избирательность экстракционно-фотометрического определения селена (IV) и теллура (IV)

pH раствора	Определяемые формы (доля в растворе, %)	Диапазон концентраций, мкг/мл	Не мешают определению (мкг/мл)
6	HSeO_3 (95), SeO_3^{2-} (5)	$1 \cdot 10^{-4} - 5$	S^{IV} ($2 \cdot 10^{-3}$), Te^{IV} (100), As^{III} (100)
8	HSeO_3 (17), SeO_3^{2-} (83)	$1 \cdot 10^{-4} - 50$	S^{IV} ($5 \cdot 10^{-4}$), Te^{IV} ($2 \cdot 10^{-2}$), As^{III} (0,5)
10	SeO_3^{2-} (~100)	$1 \cdot 10^{-4} - 50$	S^{IV} ($5 \cdot 10^{-4}$), Te^{IV} ($5 \cdot 10^{-5}$), As^{III} (0,5)
8	HTeO_3 (33), TeO_3^{2-} (67)	$1 \cdot 10^{-1} - 2$	S^{IV} ($5 \cdot 10^{-4}$), Se^{IV} ($2 \cdot 10^{-5}$), As^{III} (0,5)
10	TeO_3^{2-} (~100)	$1 \cdot 10^{-4} - 50$	

Основное преимущество предлагаемого способа заключается в определении селена (IV) или

теллура (IV) на уровне 10^{-4} мкг/мл с погрешностью 20 – 25 % в присутствии существенного из-

бытка теллура (IV) и мышьяка (III) – в первом случае и мышьяка (III) – во втором. Рекомендуемый способ не требует предварительного концентрирования аналитов, их разделения или маскирования сопутствующих компонентов анализируемых смесей.

Сопоставление величин пределов обнаружения селена и теллура различными методами, включая атомную и молекулярную спектроскопию [7], представлено в табл. 5.

Экстракционно-фотометрический редокс метод с использованием межфазного катализа является конкурентоспособным среди других высокочувствительных физических и физико-химических способов анализа. Вместе с тем, предлагаемый вариант экстракционной фотометрии отличается унифицированным реагентом, доступностью аппаратуры, приемлемой точностью и избирательностью.

Таблица 5
Пределы обнаружения селена и теллура различными методами

Метод*	Пределы обнаружения, мкг/мл	
	Se [8 - 17]	Te [9, 18 - 21]
ИСП	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
ИСП – МС	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
ААС – ЭТА	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
АФЛС	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
ИХ – ИСП – МС	$2 \cdot 10^{-6}$	
ИХ – ААС	$1 \cdot 10^{-3}$	
ИВА	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$
КМ	$n \cdot 10^{-3}$	
ЭФМ	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$
ЭФРМ	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

* - ИСП – спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной регистрацией сигнала; ИСП – МС - спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрической регистрацией сигнала; ААС – ЭТА – атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией; АФЛС – атомно – флуоресцентная спектроскопия, ИХ – ионная хроматография с различными способами детектирования; ИВА – инверсионная вольтамперометрия; КМ – кинетические методы; ЭФМ – экстракционно – фотометрические методы; ЭФРМ – экстракционно-фотометрический редокс метод (наши данные).

Выводы

1. Разработан экстракционно-фотометрический редокс метод определения селена (IV) и теллура (IV), характеризующийся пределами обнаружения $(5 - 7) \cdot 10^{-5}$ мкг/мл и хорошей избирательностью. Относительная погрешность

не превышает 20 – 25 %.

2. Аналитические характеристики предлагаемого способа не уступают аналогичным параметрам многих современных аппаратурных методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перес-Бендито Д. Кинетические методы в аналитической химии. / Д.Перес-Бендито, М.Сильва. М.: Мир, 1991. - 395 с.
2. Сергеев Г.М. Экстракционно-фотометрическое определение низких содержаний сульфидной и элементной серы в особо чистых соединениях свинца (II) и органических растворителях / Г.М.Сергеев // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 7. С.1246-1250.
3. Шевчук И.А. Исследование равновесий в системе окрашенное органическое основание – комплексная кислота – бесцветное органическое основание / И.А.Шевчук//Укр. хим. журн. 1963. Т.29, №1. С.104-105.
4. Справочник химика / Гл. ред. Б.П.Никольский. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.-Л.: Химия, 1964. 1008 с.
5. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я.И.Турьян. М.: Химия, 1989. 248 с.
6. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа / С.С.Юфит. М.: Наука, 1984. 264 с.
7. Пирогов А.В. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии / А.В.Пирогов, А.Д. Смоленков, О.А.Шпигун // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) - 2005. Т. 49, № 2. С. 31 - 40.
8. Galignani M. Sequential determination of Se (IV) and Se (VI) by flow injection-hydride generations-atomic ab-

sorption spectrometry with HCl / HBr microwave aided pre-reduction of Se (VI) to Se (IV) / M.Gallignani, M.Valero, M.R.Brunetto, J.L.Burguera, M.Burguera, Y.Petit de Pena // Talanta. 2000. V. 52, № 6. P.1015 - 1024.

9. Cava – Montesinos P. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratraces of selenium and tellurium in cow milk / P.Cava–Montesinos, M.L.Cervera, A.Pastor, M. De La Guardia // Anal. chim. acta. 2003. V. 481, № 2. P.291 - 300.

10. Макаровская Я.Н. Экстракционно – рентгено-флуоресцентное определение селена и мышьяка в питьевой воде / Я.Н.Макаровская, Л.П.Экспериментова, А.Б.Бланк // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 11. С.1167 - 1169.

11. Lindemann T. Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC / ICP – MS / T.Lindemann, A.Prange, W.Dannecker, B.Neidhart // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. V.364, №5. P.462 -466.

12. Захарова Э.А. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии / Э.А.Захарова, О.Г.Филичкина, Н.П.Пикула // Завод. лаб.: Диагност. матер. 1999. Т.65, № 2. С.3 - 6.

13. De Carvalho Leandro M. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system / M. De Carvalho Leandro, G.Schwedt, G.Heuze, S.Sander // Analyst. 1999. V.124, № 12. P. 1803-1809.

14. Гарифзянов А.Р. Новые индикаторные реакции с участием серосодержащих органических соединений при определении селена кинетическим методом /

А.Р.Гарифзянов, В.Ф.Торопова, Г.К.Будников, Д.Ф.Гайнутдинова // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, № 5. С.548 - 551.

15. Safavi A. Spectrofluorimetric kinetic determination of selenium (IV) by flow injection analysis in cationic micellar medium / A.Safavi, M.Mirzaee // Talanta. 2000. V.51, №2. P.225 - 230.

16. Mousavi M.F. Flow injection spectrophotometric determination of trace amounts of selenium / M.F.Mousavi, A.R.Ghiasvand, A.R.Iahanshahi // Talanta. 1998. V.46, №5. P.1011 - 1017.

17. Ensafi A.A. Highly sensitive spectrophotometric determination of ultra trace amounts of selenium / A.A.Ensafi, H.R.Mansour, M.K.Soltanie // Anal. Lett. 1997. V.30, №5. P.973 - 984.

18. Демидова М.Г. Экстракционно – атомно – абсорбционное определение теллура в форме теллурорганического соединения с гексеном-1 в электротермическом атомизаторе / М.Г.Демидова, А.А.Цикоза, Н.И.Петрова, В.Г.Торгов // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 6. С. 605 - 610.

19. Khoo Soo B. Differential pulse voltammetric determination of trace Te (IV) at a poly (3,3'-diaminobenzidine) film modified gold electrode in flow systems / B.Khoo Soo, R. Ye // Anal. chim. acta. 2002. V.453, №2. P.209-220.

20. Yang Hao – Yun. Cathodic stripping voltammetric determination of tellurium (IV) at a Nafion / 8-quinolinol mercury film modified electrode / Hao – Yun Yang, I – Wen Sun // Anal. chim. acta. 1998. V.358, № 3. P.285 - 290.

21. Захарова Н.С. Хроматографическое определение теллура в сточной и питьевой водах / Н.С.Захарова, И.Г.Рябихина // Завод. лаб. 1995. Т. 61, № 7. С. 7 – 9.

* * * * *

HIGHLY SENSITIVE DETERMINATION OF SELENIUM (IV) AND TELLURIUM (IV) USING EXTRACTION-PHOTOMETRIC REDOX METHOD

G.M.Sergeev, E.V.Shljapunova

It was proposed to use the extraction redox photometry method for determination of selenium (IV) and tellurium (IV). Hexachlorated complex of stibium(V) is used as the reagent. The threshold of detectability is $(5 - 7) \cdot 10^{-5}$ mkg/ml. Error does not exceed 20%. The suggested method is based on the usage of diphasic redox reactions using ion pair of stibium (IV) and Crystal Violet as the phase-transfer catalyst.